

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-011634

(43)Date of publication of application : 20.01.1986

(51)Int.Cl.

G01N 21/35

(21)Application number : 59-133541

(71)Applicant : JAPAN SPECTROSCOPIC CO

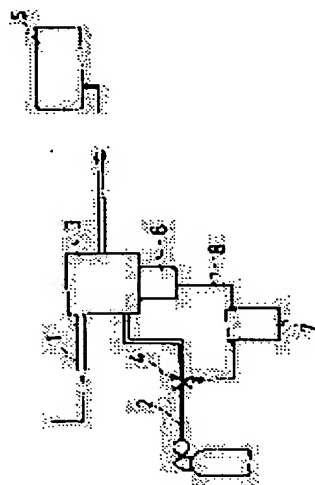
(22)Date of filing : 28.06.1984

(72)Inventor : KURIHARA KOICHI
HISADA HIDEHO
KOKUBU NOBUHIKO(54) METHOD AND EQUIPMENT FOR MEASURING $^{13}\text{CO}_2$

(57)Abstract:

PURPOSE: To measure the existance ratio of $^{13}\text{CO}_2$ with high accuracy by diluting a sample gas of breath gas, etc. with N_2 gas and by performing the measurement while keeping a constant CO_2 density at all times.

CONSTITUTION: A breath gas is passed to a mixing and buffer tank 3 with a proper carrier gas through a sample gas introducing part 1. On the other hand N_2 gas is passed to the tank 3 by N_2 gas for dilution introducing part 2 connecting to a N_2 bomb and dilutes the breath gas. A flow controller 4 for controlling the volume of N_2 gas being introduced to the tank 3 is provided at the N_2 gas introducing part 2 and the breath gas diluted by N_2 gas in the tank 3 is led to the main body cell of a $^{13}\text{CO}_2$ analyzer 5, and thereupon the absorption of $^{13}\text{CO}_2$ and $^{12}\text{CO}_2$ is measured, and the ratio of $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ and the existance ratio of $^{13}\text{CO}_2$ are found.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-11634

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月20日

G 01 N 21/35

7458-2G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 13CO₂の測定方法及び装置

⑯ 特 願 昭59-133541

⑰ 出 願 昭59(1984)6月28日

⑱ 発 明 者	栗 原 耕 一	八王子市石川町2967番地の5	日本分光工業株式会社内
⑲ 発 明 者	久 田 秀 穂	八王子市石川町2967番地の5	日本分光工業株式会社内
⑳ 発 明 者	国 分 信 彦	八王子市石川町2967番地の5	日本分光工業株式会社内
㉑ 出 願 人	日本分光工業株式会社	八王子市石川町2967番地の5	
㉒ 代 理 人	弁理士 丸山 幸雄		

明 細 書

1. 発明の名称

¹³CO₂の測定方法及び装置

2. 特許請求の範囲

- (1) ¹²CO₂を参照しながら¹³CO₂を赤外分光法で測定する方法において、呼気ガス等のサンプルガスをN₂ガスで希釈し、CO₂濃度を常時一定に保ちながら測定を行うことを特徴とする¹³CO₂の測定方法。
- (2) 上記CO₂濃度が数分前後の一定値である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (3) ¹²CO₂を参照しながら¹³CO₂を赤外分光法で測定する装置において、呼気ガス等のサンプルガス導入部と、サンプルガスを希釈するためのフローコントローラを備えたN₂ガス導入部と、サンプルガスとN₂ガスの混合兼バッファタンクと、該バッファタンク内のCO₂濃度をモニターする測定器と、該測定器からの測定値を設定値と比較し、その差に応じN₂ガスのフローコントローラを制御し、CO₂濃度

を一定に保つ系とを、¹³CO₂アナライザの前段に設けたことを特徴とする装置。

- (4) ¹²CO₂を参照しながら¹³CO₂を赤外分光法で測定する装置において、呼気ガス等のサンプルガス導入部と、サンプルガスを希釈するためのフローコントローラを備えたN₂ガス導入部と、¹³CO₂アナライザの本体セルと、バッファタンクとを循環ポンプを介してつないだ循環系を構成し、サンプルガスとN₂ガスをそれぞれ別個に又は同時に該循環系へ導く切換バルブと、本体セルで測定したCO₂濃度を設定値と比較し、その差に応じN₂ガスのフローコントローラを制御し、CO₂濃度を一定に保つ系とを備えたことを特徴とする装置。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は¹²CO₂を参照しながら¹³CO₂を赤外分光法で測定する方法及び装置に関し、特にCO₂濃度を一定に保ちながら高い精度で¹³CO₂を測定できる方法及び装置に関するものである。

従来技術

呼吸ガス中の $^{13}\text{CO}_2$ 原子が $^{13}\text{CO}_2$ の吸収を赤外分光計で測定することによって行われており、 $^{13}\text{CO}_2$ を赤外分光法で測定する場合にはその参照用として $^{12}\text{CO}_2$ が必ず測定されているが、通常の CO_2 ガスにおいて、その $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の濃度比は99:1と大きな違いがある。このため、双方を最良の条件で測定するのは大変に難しく、一般には $^{12}\text{CO}_2$ の方の感度、精度を犠牲にして $^{13}\text{CO}_2$ の感度を高める方法がとられている。すなわち、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収波長を最高吸収波長からずらした波長位置で測定するようにしているが、この事によって、 $^{12}\text{CO}_2$ の直線性は著しく損われ、測定精度(又は変動率 $\delta^{13}\text{C}$ (permil(‰)))の低下をもたらしていた。

この点を更に詳しく見れば、前述のごとく $^{12}\text{CO}_2$ 濃度の検量線は直線性が悪いため、その検量線の補正をリニアライザや計算機(パソコン等)等で行い、得られた補正値を使って $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を求めているが $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の値又は

$\delta^{13}\text{C}$ の値は、厳密な補正計算を行っても1/100の精度がせいぜいである。つまり、 $^{13}\text{CO}_2$ の精度がまだ充分にありながら、 $^{12}\text{CO}_2$ の検量線の問題で測定精度が限界となるのが現状である。

$^{12}\text{CO}_2$ の直線性の悪化は CO_2 濃度が2%前後より高くなるとしだいに著しくなり、感度の限界値をいっそう低下させている。この直線性の悪化に起因するものだけでも、 $^{13}\text{CO}_2$ に対して $^{12}\text{CO}_2$ のS/Nは約1/3程度である。

又、 $^{13}\text{CO}_2$ の分光器出力中には $^{12}\text{CO}_2$ の重なりが存在し、この重なり分も補正する必要があるが、これは $^{12}\text{CO}_2$ の出力の大きさに依存するためこの補正については上記の $^{12}\text{CO}_2$ 濃度補正と同様の困難性が伴ない、この結果 $^{13}\text{CO}_2$ の感度は二重に悪化していた。

発明の目的

従って本発明の目的は、 CO_2 濃度を $^{12}\text{CO}_2$ の直線性が悪化する手前の数%前後の一定値に制御しながら測定することによって $^{12}\text{CO}_2$ 自体の感度低下を最小限に抑えたと共に、 $^{13}\text{CO}_2$ と

$^{12}\text{CO}_2$ の重なり補正に伴う精度低下をも抑え、高い精度で $^{13}\text{CO}_2$ の存在比を測定できる方法及び装置を提供することにある。

発明の構成

この目的を達成するため、本発明による $^{13}\text{CO}_2$ の測定方法は呼吸ガス等のサンプルガスを N_2 ガスで希釈し、 CO_2 濃度を常時一定に保ちながら測定を行うものである。

又本発明の一実施例による $^{13}\text{CO}_2$ の測定装置はサンプルガス導入部とサンプルガスを希釈するためのフローコントローラを備えた N_2 ガス導入部と、サンプルガスと N_2 ガスの混合ガスをバッファタンクと、バッファタンク内の CO_2 濃度をモニターする測定器と、該測定器からの測定値に基づき CO_2 濃度を一定に保つ系とを $^{13}\text{CO}_2$ アナライザの前段に設けたことを特徴とするものである。

又本発明の別の実施例による $^{13}\text{CO}_2$ の測定装置は、サンプルガス導入部と、サンプルガスを希釈するためのフローコントローラを備えた N_2

ガス導入部と、 $^{13}\text{CO}_2$ アナライザの本体セルと、バッファタンクとを循環ポンプを介してつないだ循環系を構成し、サンプルガスと N_2 ガスを別個に又は同時に循環系へ導く切換バルブと、本体セルで測定した CO_2 濃度の値に基づきこの CO_2 濃度を一定に保つ系とを備えたことを特徴とするものである。

実施例

以下本発明の実施例を図面を参照しながら更に詳しく説明する。

まず本発明による $^{13}\text{CO}_2$ の測定方法では従来技術の項で見たように、 CO_2 濃度が高くなると $^{13}\text{CO}_2$ 測定の参照として用いる $^{12}\text{CO}_2$ の直線性が悪化する点に着目し、呼吸ガス等のサンプルガスを N_2 ガスで希釈し、 CO_2 濃度を常時一定濃度に保ちながら測定を行う。ここで CO_2 濃度の制御は、その濃度をある範囲内に収めれば良いため厳密に一定値に制御する必要はなく $\pm 0.1\%$ の精度程度とするのが好ましい。尚、呼吸ガスをサンプルとして用いた場合その CO_2 濃度は約

2～5号である。

この測定方法を実施する装置としては $^{13}\text{CO}_2$ アナライザと独立した形で CO_2 濃度の制御を行うか、又はアナライザの本体セルを含めてその制御を行うかによって次の2つの場合が考えられる。

第1図は独立式装置の実施例を示すブロック図で、1は呼吸ガス等の捕集器につながったサンプルガス導入部で、呼吸ガスはここを通じ適当なキャリアガスと一緒に混合兼バフファタンク3へと入る。一方2は N_2 ポンプに接続した希釈用 N_2 ガスの導入部で、ポンプからの N_2 ガスはここを通じて混合兼バフファタンク3へ入り、呼吸ガスを希釈する。 N_2 ガス導入部2にはタンク3へ導かれる N_2 ガスの量を制御するためのフローコントローラ4が設けられている。混合兼バフファタンク3で N_2 ガスによって希釈された呼吸ガスは $^{13}\text{CO}_2$ アナライザ5の本体セルへ導かれ、そこで従来のごとく $^{13}\text{CO}_2$ 及び $^{12}\text{CO}_2$ の吸収が測定され $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ の比さらに ^{15}C

の存在比が求められる。

ここでタンク3内の混合気に含まれる CO_2 濃度を求める測定器6がタンク3に付設されている。測定器6で検知した CO_2 濃度はサーモ増巾器7を含む制御系へ送られ、そこで測定値が設定値と比較され、その差に応じ N_2 ガスのフローコントローラ4を制御することによってタンク3内つまり $^{13}\text{CO}_2$ アナライザ5中の本体セルへ所定濃度の CO_2 を含む混合ガスが導かれる。

次に、第2図は $^{13}\text{CO}_2$ アナライザ組込式の実施例を示すブロック図である。この実施例は、 $^{13}\text{CO}_2$ アナライザ自体で CO_2 濃度の測定を行うと共に、サンプルガス希釈用の N_2 ガスで本体セルの洗浄を行えるように構成されている。

すなわち第2図に示すごとく $^{13}\text{CO}_2$ アナライザの本体セル13を含め、そこからバフファタンク14、ドレン18との選択的切換えを行う切換バルブ15、循環ポンプ17及び管路18を経て循環系路が形成される。そして呼吸ガス等のサンプルガス導入部11が切換バルブ12

を介して上記循環系路へ接続され、サンプルガスを含むキャリアガスが選択的に循環系路内へ導かれる。一方、 N_2 ポンプからの N_2 ガス導入部20が切換バルブ19を介して上記循環系路へ接続され、 N_2 ガスが選択的に循環系路内へ導かれる。又 N_2 ガス導入部20には、 N_2 ガスの流量を制御するフローコントローラ21が設けられている。尚図中、22はニードルバルブ、23は流量計である。

このように構成された装置の動作を次に説明する。

操作(1)：11-12-13-14-15-16の流路で装置及び系を安定させる。

(2)：ある時間(約30秒間)同じ系路でサンプルを流す。

(3)：12-13-14-15-17-18の流路でガスを循環させる。

(4)：循環によりガス濃度が一定となった所で $^{13}\text{CO}_2$ アナライザにより CO_2 濃度を測定する。

操作(5)： CO_2 濃度に応じてフローコントローラ21を制御し、20-19-18-12-13-14-15-16の流路でガスを循環させる。

(6)：12-13-14-15-17-18の流路でサンプルガスと N_2 ガスを循環させる。

(7)： CO_2 濃度を再び測定し、もし一定値より濃度が高ければ上記操作(6)、(6)を再び行う。

(8)： CO_2 濃度が一定値であれば $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の双方を一定時間積算して測定を行い、結果を求める。

(9)：測定終了後、 N_2 ガスを20-19-18-12-13-14-15-16と流し、流路を洗浄する。

(10)：18-12-13-14-15-17と N_2 ガスを循環させる。

(11)：20-19-18-12-13-14-15-16の流路で再び N_2 ガスを流し洗浄を完了する。

操作(12): 洗浄が不足ならば上記操作(9)～(11)を再び行う。

(13): 上記操作(2)～(12)を繰り返して、測定を行う。

この実施例によれば、以上の操作によって循環系の安定化、サンプルガスの導入、 N_2 ガスによる所望の希釈制御、 N_2 ガスによる洗浄を行うことができる。

発明の効果

上記のようにサンプルガスを N_2 ガスで希釈し、 CO_2 濃度を一定値に保ちながら $^{13}CO_2$ の存在比を測定したところ、 $\delta^{13}C \approx 2 \sim 6$ (C_v値で0.06～0.2 ‰)という結果が得られた。 CO_2 濃度の制御を行わない従来法では $\delta^{13}C \approx 8 \sim 15$ (C_v値で0.2～0.4 ‰)であり、測定精度の向上したことが明らかである。

次にアミノピリンとグリシンを被検者に経口投与した場合の呼気ガスを経時測定した結果を第3、4図に示す。

第3図は、被検者A、B、Cにそれぞれ ^{13}C

アミノピリン2mg/kg b.w.を生理食塩水で溶解し、経口投与した後の ^{13}C 上昇分を経時的に測定した結果である。縦軸は ^{13}C Atom ‰の上昇率、横軸は経口投与後の経過時間を表わしている。

第4図は被検者1名にグリシン-1- ^{13}C , 50mg/84kgを経口投与し、30秒間の積算により60秒間隔で連続測定した結果を示すもので一定濃度 CO_2 において測定したため安定した $^{13}CO_2$ の変化を示している。図中Aが ^{13}C Atom ‰、Bが CO_2 ‰である。尚、縦横両軸は第3図の場合と同じである。

以上述べたように本発明によれば $^{12}CO_2$ の直線性が悪化する手前の CO_2 濃度(約2 ‰)を保ちながら $^{13}CO_2$ の存在比を測定しているため、 $^{12}CO_2$ の直線性悪化と $^{13}CO_2$ と $^{12}CO_2$ の重なりによる測定誤差を最小限に抑え、従来法と比べ精度の高い $^{13}CO_2$ の赤外分光測定法を得ることができる。又、上記の方法を実施するため N_2 ガスで呼気ガス等のサンプルガスを希釈し、 CO_2 濃度を一定値に保つ装置が得られ、特に $^{13}CO_2$

アナライザで CO_2 濃度も測定する構成とすれば、別個の測定器を設ける必要がなく、又希釈用の N_2 ガスで本体セルを含む系を洗浄できるという利点が見られる。

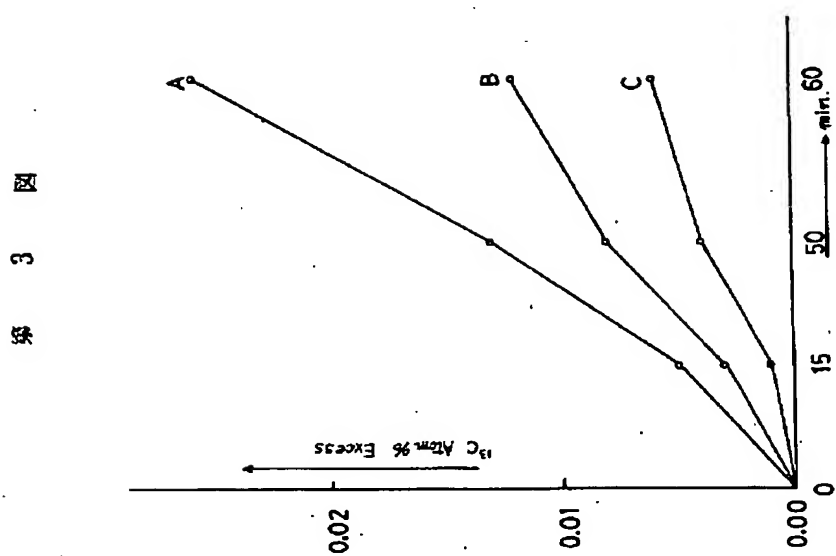
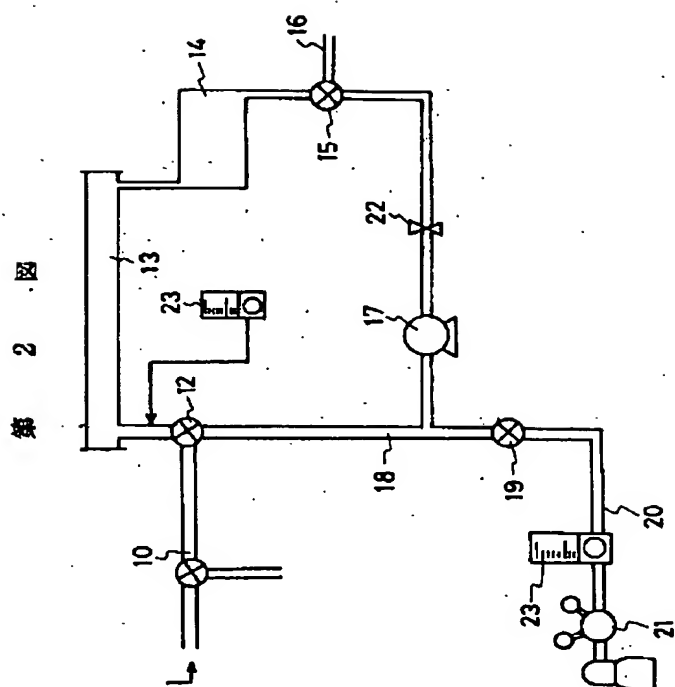
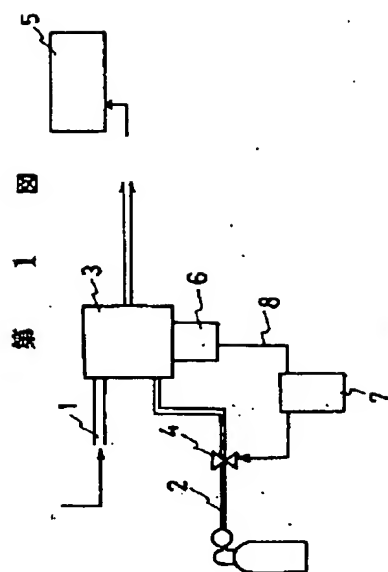
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による $^{13}CO_2$ 測定装置の一実施例を示すブロック図、第2図は本発明の別の実施例を示すブロック図、第3図はアミノピリンを経口投与した場合の ^{13}C Atom ‰を経時測定した結果を示す測定図、第4図はグリシンを経口投与した場合の ^{13}C Atom ‰と CO_2 ‰を経時測定した結果を示す測定図である。

1, 10…サンプルガス導入部、2, 20… N_2 ガス導入部、3…混合兼パッファタンク、4, 21… N_2 ガスフローコントローラ、5, 13… $^{13}CO_2$ アナライザ(本体セル)、6… CO_2 濃度測定器、8…フローコントローラ制御系、14…パッファタンク、12, 15, 19…切換バルブ、17…循環ポンプ

出 願 人 日本分光工業株式会社

代 理 人 丸 山 幸 雄



第 4 図

